

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-211386

(43)Date of publication of application : 17.09.1987

(51)Int.Cl.

C23C 28/00

C23C 4/08

C23C 4/10

F23R 3/00

(21)Application number : 61-052484

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 12.03.1986

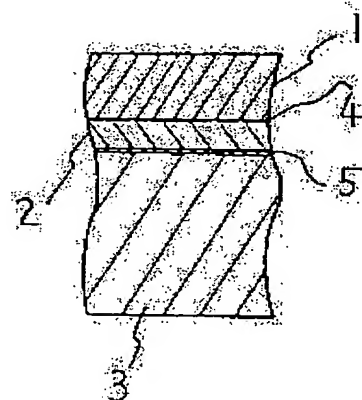
(72)Inventor : IIZUKA NOBUYUKI  
HIROSE FUMIYUKI  
ASAHI NAOTATSU  
KOJIMA YOSHIYUKI

## (54) CERAMIC COATED HEAT RESISTANT MEMBER AND ITS PRODUCTION

## (57)Abstract:

PURPOSE: To produce a titled heat resistant member having excellent bond strength by forming a bond layer essentially consisting of Co, etc., via a boundary layer consisting of a compd. on a base material essentially consisting of Ni, etc., and forming a ceramic coating layer essentially consisting of ZrO via an oxide layer essentially consisting of Al on the bond layer.

CONSTITUTION: The bond layer 2 of the alloy which contains either Ni or Co as the essential component, contains Cr and Al, and is higher in the resistance to high-temp. oxidation and high-temp. corrosion than the base material 3 essentially consisting of at least one kind of Ni, Co and Fe is provided to 0.03W0.5mm thickness on the above-mentioned base material 3 via the boundary layer 5 which consists of any one among oxide, nitride, and carbide and has 0.1W20,, thickness. The coating layer 1 consisting of the ceramics which consists essentially of ZrO<sub>2</sub> and contains any one among CaO, MgO, and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is formed on such bond layer 2 via the oxide layer 4 which consists essentially of Al and has 0.1W20,, thickness. The ceramic coated heat resistant member to be used in high-temp. or high-temp. corrosive environment is thus obt'd.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 昭62-211386

⑮ Int. Cl.<sup>4</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 昭和62年(1987)9月17日  
 C 23 C 28/00 B-7141-4K  
 4/08 6686-4K  
 4/10 6686-4K  
 F 23 R 3/00 7616-3G 審査請求 未請求 発明の数 2 (全10頁)

⑭ 発明の名称 セラミック被覆耐熱部材およびその製造方法

⑯ 特 願 昭61-52484

⑰ 出 願 昭61(1986)3月12日

⑱ 発 明 者 飯 塚 信 之 日立市幸町3丁目1番1号 株式会社日立製作所日立工場内  
 ⑲ 発 明 者 広 瀬 文 之 日立市幸町3丁目1番1号 株式会社日立製作所日立工場内  
 ⑳ 発 明 者 朝 日 直 達 日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内  
 ㉑ 発 明 者 児 島 慶 享 日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内  
 ㉒ 出 願 人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地  
 ㉓ 代 理 人 弁理士 小川 勝男 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

セラミック被覆耐熱部材およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

1. Ni, Co, Feの少なくとも1種を主成分とする基材上にNiとCoの一方を主成分としCrとAlを含み前記基材よりも高温耐酸化、高温耐蝕性に優れた合金の結合層を有し、前記結合層上にZrO<sub>2</sub>を主成分とするセラミックから成る被覆層を有する耐熱部材において、前記結合層と前記セラミック被覆層の境界に予めAlを主成分とする酸化物層を形成し、かつ、前記結合層と前記基材との境界に化合物からなる境界層を有することを特徴とするセラミック被覆耐熱部材。

2. 特許請求の範囲第1項において、前記化合物からなる境界層が酸化物、窒化物、炭化物のいずれか1つであることを特徴とするセラミック被覆耐熱部材。

3. 特許請求の範囲第1項において、前記化合物

からなる境界層の厚さが0.1 μm ~ 2.0 μmであることを特徴とするセラミック被覆耐熱部材。

4. 特許請求の範囲第1項において、前記セラミック被覆層を構成する材料が、ZrO<sub>2</sub>を主成分とし、CaO, MgO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のいずれか1つを含むものであることを特徴とするセラミック被覆耐熱部材。

5. 特許請求の範囲第1項において、前記結合層を構成する材料が、CoあるいはNiのいずれか1つもしくはそれらの組み合わせに、Crを10~30重量%及びAlを5~30重量%含み、更にHf, Ta, Y, Si, Zrの1つ以上を0.1~5重量%含む合金よりなることを特徴とするセラミック被覆耐熱部材。

6. 特許請求の範囲第1項において、前記Alを主成分とする酸化物層の厚さが0.1 μm ~ 2.0 μmであることを特徴とするセラミック被覆耐熱部材。

7. 特許請求の範囲第1項において、前記結合層

の厚さが0.03mm~0.5mm、前記セラミック被覆層の厚さが0.05mm~0.8mmであることを特徴とするセラミック被覆耐熱部材。

8. Ni, Co, Feの少なくとも1つを主成分として構成された基材の表面に、酸化物と窒化物と炭化物のいずれかの化合物からなる被覆層を形成する工程と、NiとCoの一方を主成分としCrとAlを含み前記基材よりも高温耐酸化性、高温耐食性に優れた合金の結合層を形成する工程と、前記結合層の表面にセラミックからなる被覆層を形成する工程と、前記結合層と前記セラミック被覆層の境界にAlを主成分とする酸化物層を形成する熱処理工程とを含むことを特徴とするセラミック被覆耐熱部材の製造方法。

9. 特許請求の範囲第8項において、前記結合層を、酸素分圧 $10^{-3}$ 気圧以下の雰囲気中でプラズマ溶射にて形成することを特徴とするセラミック被覆耐熱部材の製造方法。

10. 特許請求の範囲第8項において、前記Alを

ないような方法の検討が盛んに行なわれている。このような方法として、部材の冷却方法が各種検討されている。又、もう一つの方法として熱伝導率の小さいセラミックを、金属部材の表面にコーティングする方法がある。このようなコーティングは熱遮蔽コーティング (Thermal Barrier Coating 以下TBCと略す) と呼ばれる。TBCは各種の冷却方法と組み合わせて用いることにより、その効果は大きくなる。一例として、基材である金属部材の温度をTBCを施さないものに比べて50~100℃低減できるという報告もある。このような方法を用いることによつて、高温ガスタービン等の構成部材の信頼性を向上させることができる。ところで、TBCの技術的課題としては、TBCは基材を構成する耐熱合金と物性値が異なるセラミック被覆層1を組み合わせたものであるため、基材とセラミック被覆層との密着機構及びその信頼性の問題がある。特に、ガスタービン等では起動停止等の熱サイクルにより、セラミック被覆層の剥離、脱落等の損傷が生じる。そこで、

主成分とする酸化物層を形成する工程は、600℃~1200℃の温度範囲で1時間~200時間、大気中で加熱処理する工程を含むことを特徴とするセラミック被覆耐熱部材の製造方法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 〔産業上の利用分野〕

本発明は高温あるいは高温腐蝕環境下で用いられる耐熱部材及びその製造方法に関する。

#### 〔従来の技術〕

発電用ガスタービンプラントの発電効率を向上することを目的として、ガスタービンの高温化技術が検討されている。このような高温化に伴つて、ガスタービン部材の耐熱温度の向上が望まれている。Ni基あるいはCo基等の合金材料の開発により、これら耐熱合金の耐熱温度が向上してきているが、現状では850℃程度で飽和している。一方、セラミック材料は耐熱性の点では金属材料に比べて優れているが、構造材として用いるには脆性等の問題がある。従つて、このような部材の高温化に対処するために、部材が高温になら

このような点を解決する方法として各種の手段が用いられている。主な方法としては、例えば、特開昭55-112804号公報に見られる如くセラミック被覆層と基材との間に、金属材料からなる結合層を設けるものがある。その結合層は基材とセラミック被覆層の物性値の相異を緩和することを目的としている。この場合、セラミック被覆層と結合層との密着機構は機械的な結合にすぎずその強度は2~5kg/mm<sup>2</sup>である。更に、結合層の他に、結合層とセラミック被覆層の間に、結合層を構成する合金材とセラミック被覆層を構成する材料との混合物からなる層を形成したものがある。この方法はセラミック被覆層と結合層との物性値の相異を緩和することを目的としたものであるが、この場合も、セラミックと合金材流との結合状態は機械的な結合にすぎない。従つて、熱サイクル等により、TBCに大きな熱応力が生じた場合、結合力の弱い部分から剥離、脱落等の損傷が生じることになる。

更に、このようなTBCに用いるセラミック被

覆層、結合層及び中間層は、主にプラズマ溶射法で形成される。その理由は被覆層形成速度が速く経済性に優れていることの他に、セラミック被覆層に適用した場合に溶射被膜の多孔質な構造を利用することにある。すなわち、空孔や微細なクラックを形成することにより、空孔やクラックを、熱応力の緩和作用に利用している。このように、プラズマ溶射で形成したセラミック溶射被膜は、スパッタリング等の方法で形成した緻密なセラミック被覆層に比べ熱サイクル等の作用による熱衝撃性に優れている。しかし、TBCは高温で、燃料中の不純物等による高温腐蝕条件下で用いられるため、プラズマ溶射により多孔質構造のセラミック被覆層を形成したTBCでは、結合層あるいは中間層を形成する合金材料の高温酸化、高温腐食の問題がある。合金材料は高温耐酸化、耐食性に優れた成分であるが、それらの合金被覆層の形成方法により、必ずしも、本来の合金材料で予想される高温耐酸化性、耐食性を発揮するものではないと考えられる。本発明者らの検討によれば

TBCを高温酸化或いは高温腐食環境下にさらした後、熱サイクル試験を行なった結果、その耐久性は著しく低下することが判明した。この場合、セラミック材料と合金材料との結合が本来機械的な結合でその強度が弱いことに加え、更に、その境界部分の合金材料の表面が酸化あるいは腐蝕されその密着力が更に低下したためと考えられる。  
〔発明が解決しようとする問題点〕

従来のTBCでは、セラミックと合金材料の結合力が低いということ、更に、高温酸化、高温腐蝕等により合金材の表面が変化しセラミック合金材料の結合力が更に低下すると考えられる。このような問題点はTBCの信頼性を大巾に低下させるものである。プラズマ溶射法においても、大気中で溶射を行なう他に、プラズマアークの周囲の雰囲気気を制御し更にその雰囲気圧力をも制御する減圧雰囲気中溶射が行なわれている。このような減圧雰囲気中溶射によれば、溶射中の溶射粒子が塵埃等によつて汚染されないので、非常に良好な金属合金結合層が形成できる。このような金属合

金結合層は高温ガスタービン部材の高温酸化、高温腐食を防止する被覆層として利用されている。そこで、本発明者らは以上の点にかんがみて、TBCの信頼性を向上させることを目的として、セラミックと合金材料の結合機構の強化という点に注目し各種の検討を行なった。

本発明者らは、従来用いられている各種の材料によるTBCについて検討した。例えば、 $ZrO_2$ 系セラミック被覆層と金属合金材料からなる結合層とから成るTBCを用い、TBCの高温酸化試験を実施した。この試験は高温条件下で使用されるガスタービン部品あるいは局部的に高温になるガスタービン部品へのTBCの施工を考慮したものである。その結果、従来のTBCは $ZrO_2$ 系被覆層と結合層の界面の酸化が著しく進行することが判った。そして、試験前後のTBCの密着力を判定した結果、 $1000^\circ C$ 、500時間の酸化試験で、 $ZrO_2$ 系被覆層と結合層との界面の密着力は $1/2 \sim 1/4$ に低下することがわかった。このような密着力の低下は、 $ZrO_2$ 系被覆層の

厚さ、気孔率、更に $ZrO_2$ への添加剤の種類及び量によつて若干の相異が認められるが、いずれもその低下は著しい。又、結合層の合金材料の成分に関しても若干の相異があるが、いずれも低下していた。このような界面の密着力の低下は酸化試験の温度が高くなるほど或いは試験時間の増加とともに著しくなる。そして、 $1100^\circ C$ 、100時間の試験では一部、界面からの剥離損傷が認められるものがあつた。一方、金属合金材料と $ZrO_2$ 系材料との混合物を中間層として用いたTBCでは、酸化試験による密着力の低下は更に著しいものであつた。このような結果は、本発明者らが実施した高温熱サイクル試験の結果とも対応している。すなわち、 $970^\circ C$ 、 $1020^\circ C$ 、 $1070^\circ C$ 、 $1120^\circ C$ のそれぞれの温度で30分間保持、空冷により $150^\circ C$ までの冷却を繰り返す試験においても試験温度が高くなるに従つて、TBCの損傷が生じるまでの繰り返し数は著しく低下していた。このような従来のTBCの問題は、ガスタービンの高温化に対処した信頼性の優れた

TBCを得る上で重大な障害となる。すなわち、ガスタービン部品の基材温度が高くなるのを防止し、その温度を低減化することを目的としてTBCを実施するに際して、従来のTBCを施した部品ではTBCの高温耐久性が低いので、部品の基材温度の低減を十分発揮することは困難である。

そこで、本発明者らは従来のTBCを施工したガスタービン部品に代り、高温蠕動条件下でもガスタービン部品の基材温度の低減化を十分発揮しうる高温耐久性に優れたTBCを施工したガスタービン部品について検討した。

すなわち、本発明者らは以上のような点を考慮して、ガスタービンの高温化を達成しうるに十分なTBCを得ることを目的として各種の検討を行ない、耐久性に優れたTBCを有したガスタービン部品を発明するに至った。

本発明の目的は、TBCの信頼性を向上させることにある。すなわち、セラミック材料と基材との結合力が長期間にわたって安定しており、クラックや剥離の起りにくいTBCを提供することに

CaOの量は4～10重量%、MgOの量は8～24重量%、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の量は4～20重量%が望ましい。CaOとMgOとY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の2つ以上を複合添加することも可能である。

#### 〔作用〕

本発明によれば、Alを主成分とする酸化物層が、高温雰囲気中でも安定であり、これにより合金結合層の酸化の進行を防止し、しかもセラミック被覆層との結合強度も強いので、長期間の使用に対してもセラミック被覆層のクラックの発生、剥離を防止できる。更に、結合層と基材の境界に熱的に安定な化合物から成る境界層を設けることにより、長期間の使用による結合層中の合金元素の基材への拡散を防止し、結合層の変質によるTBCの耐久性の低下を防止できる。

#### 〔実施例〕

以下、本発明の詳細について説明する。先ず、従来のTBCの問題点について詳細に検討し、その原因について調べた。各種の酸化試験を実施したTBCについて、その断面組織の観察を行なつ

ある。

#### 〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、金属材料より成る基材上に、窒化物、酸化物、炭化物より選ばれた化合物よりなる被覆層を形成し、その上にNiとCoの一方を主成分としCrとAlを含み基材よりも高温耐酸化、高温耐蝕性に優れた合金の結合層を形成し、前記結合層上にセラミック被覆層を形成し、更に前記結合層とセラミック被覆層との境界に予めAlを主成分とする酸化物層を形成したことを特徴とする。

基材は、Niを35～61重量%、Coを1～3重量%、Feを14～27重量%含むNi合金が望ましい。

結合層は、Ni又はCoを主成分とし、Crを10～30重量%及びAlを5～30重量%含む合金が望ましい。これに更にHf、Ta、Y、Si、Zrの1つ以上を0.1～5重量%含むと更に望ましい。

セラミック層は、ZrO<sub>2</sub>を主成分とし、CaOとMgOとY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の1つを含むものが望ましい。

た。その結果ZrO<sub>2</sub>系被覆層と結合層との界面部分に欠陥が生じていた。結合層とZrO<sub>2</sub>系被覆層との間に合金材料とZrO<sub>2</sub>系材料との混合層を形成したTBC酸化試験結果では、中間層の合金材料は著しく酸化していた。これら現象は高温熱サイクル試験でも認められる。すなわち、TBCでは、熱応力を緩和する多孔質あるいは微細クラックを有した構造のZrO<sub>2</sub>系被覆層を通じて結合層或いは中間層の酸化という問題が生じる。このような酸化は、界面の密着力を著しく低下させ、熱応力等によつてその界面部からTBCに剥離損傷が生じることになる。このような界面の酸化の原因としては、高温状態でZrO<sub>2</sub>系材料が半導体となり、酸素の移動を容易にし、境界面部の酸素分圧の増加を生じることの一つの重要な要因であると考えられる。このような酸化は例えば中間層を形成した場合、界面の面積の増加を招くのでより促進すると考えられる。従来のTBCについて界面の状態を分析した結果、界面にはCrを主成分とする酸化物が形成されていた。

このようなCr系酸化物は高温で不安定であるため、その酸化物を生じた部分から損傷が生じていた。従つて、高温ガスタービン用TBCにおいては、界面での酸化というものを十分考慮することが必要である。本発明者らは、このような観点から、各種の方法について検討した結果、界面部にAlを主成分とする緻密な構造の酸化物薄膜を形成することが有望であることを見出した。Al系酸化物を高温で安定であり、かつ、ZrO<sub>2</sub>系材料のように高温で半導体にもならない。従つて、Al系酸化物の薄膜は内部酸化を防止するバリアーとして有効なものである。一方、このようなAl系酸化物層の厚さは、厚い場合Al系酸化物の物性値を反映した新たな中間層となる。その結果、熱応力等によりAl系酸化物層から損傷を生じることになる。一方、薄すぎる場合は、内部酸化防止作用を十分満足するバリアーとなり得ない。従つて、その厚さは0.1 μm以上、20 μm以下であることが望ましい。このような範囲のAl系酸化物層は結合層の内部酸化を防止するバリアー

は重大な問題となる。すなわち、高温耐酸性、高温耐食性等を満足する組成範囲の合金成分中から高温・長時間の使用により例えばCr、Al等の元素が基材へ拡散することにより、結合層の耐久性は低下する。このような問題点を解決する方法として、本発明者らの検討結果、熱的に安定な化合物をバリアーとして用いることが有効であることが判明した。すなわち、結合層と基材との境界に熱的に安定な化合物から成る境界層を設ける。熱的に安定な化合物としては、酸化物、炭化物、窒化物が適している。又、この境界層の厚さは重要な要因であり、0.1 μm以下の場合、拡散防止用のバリアーとして有効ではない。又、20 μm以上の場合、化合物と基材或いは結合層合金との物性値（熱膨張係数）の相異により熱応力が生じ、むしろTBCとしての耐久性は低下する。

第1図及び第2図は本発明のTBCを示したものである。第1図は基材3と結合層2の境界の境界層5が連続的であるもので、第2図は不連続的であるものである。符号1はセラミックス被覆層、

一層として十分なものになる。一方、このようなAl系酸化物の薄膜の他の重要な作用として、

ZrO<sub>2</sub>系セラミックスと結合層との密着力を向上させることを見出した。すなわち、従来のTBCがZrO<sub>2</sub>系セラミックスと結合層を構成する金属合金とが機械的に結合していたのに比べ、本発明者らが見出したAl系酸化物の薄膜を介してのZrO<sub>2</sub>系セラミックスと結合層との密着は、Al系酸化物とZrO<sub>2</sub>系セラミックスという酸化物どうしの界面と、結合層を構成する金属合金のAl成分から生じるAl系酸化物というものになり、その密着機構は非常に強固なものになる。一例として、このようなAl系酸化物の薄膜を有するTBCの1000℃、500時間の酸化試験において、結合層とZrO<sub>2</sub>系セラミックス被覆層の密着力はほとんど低下せず7 kg/cm<sup>2</sup>以上である。

次に結合層に注目した場合、高温・長時間の使用条件下では、結合層を構成する合金中の元素及び基材を構成する合金中の元素の拡散が生じる。このような拡散は基材に比べ厚さの薄い結合層で

4はAl系酸化物層である。後者の場合、合金元素の拡散を局部的に防止するとともに、一部においては拡散による結合層と基材の密着力の強化の両者の効果がほぼ達成される。一方、前者の場合、合金元素の拡散は完全に防止できる。従つて、いずれの構造のTBCにおいても、従来のTBCに比べ、高温で長時間の使用により、結合層の変化を防止でき、TBCの耐久性の向上が可能になる。なお、本発明のTBCの適用方法として、前者の場合は高温条件下での静止体部品に、後者の場合、回転体部品等に用いるのが望ましい。このような本発明のTBCの効果を検証するために、基材の表面に本発明の1要素である化合物から成る境界層を設け、その上に結合層を形成した状態の試験片を作製し、高温酸化試験と高温腐食試験を組み合わせた試験を実施した。表1はその結果で、比較のため、境界層を有しない従来のものも評価した。試験方法は、高温酸化試験は大気中で1000℃、500時間の加熱で、それに引き続く高温腐食試験は、25% NaCl - 75% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液塩

を塗布し850℃で300時間保持して行つた。  
表1中№101, №103~108は本発明の例  
で№102は従来のもので結果である。表1の結  
果から、本発明の効果は明らかである。

表 1

## 耐久性試験結果

試料 №	境界層の 種類	境界層の 厚さ(μm)	試験条件	試験後の重量 減量 (mg)
101	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.5	A→B	5.2
102	なし	—	A→B	35.5
103	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.5	B	6.1
104	TiC	2.0	A→B	5.8
105	TiN	3.0	A→B	6.5
106	SiC	2.0	A→B	4.9
107	ZrO <sub>2</sub>	1.5	A→B	6.9
108	SiO <sub>2</sub>	3.0	A→B	5.5

・印 A : 高温酸化試験

B : 高温腐食試験

表2中試料№201~204は従来のTBC、  
№205~208は本発明のTBCの結果である。  
その結果、本発明のTBCは従来のTBCに比べ  
TBCが損傷にいたるまでの繰り返し数は約3~  
7倍であった。又、試験温度が高くなるに従つて、  
その効果は顕著になる。このように、本発明者ら  
が見出した、Al系酸化物の薄膜を有するTBC  
は、高温条件下で特に効果が顕著なものである。  
このようなTBCを施したガスタービン部品は高  
温条件下でも安定なものとなりうる。更に、Al  
系酸化物の薄膜を介して接合したZrO<sub>2</sub>系被覆  
層を有するTBCでは、ZrO<sub>2</sub>系被覆層の密着  
力が7kg/mm<sup>2</sup>以上である。この密着力は従来の  
TBCのZrO<sub>2</sub>系被覆層の密着力が3~5kg/  
mm<sup>2</sup>程度であったのに比べ非常に大きい。従つて、  
燃焼器部品等で生じる燃焼振動によるTBCの損  
傷を防止することが可能である。そこで、このよ  
うなTBCを施したことによる効果について検討  
した。ガスタービン部品において燃焼器のように  
基材温度が高くなる部品においては、高温の燃焼

次に表1中の№101と同様の試験片の上にセ  
ラミック被覆層を形成した本発明のTBCに関し、  
以下の様な試験を実施した。すなわち1030℃、  
1070℃、1120℃、1170℃のそれぞれの  
温度で30分間保持、空冷による150℃まで  
の冷却を繰り返す試験を行つた。結果は表2の通  
りである。

表 2

## 熱サイクル試験結果

試料№	試験条件		ZrO <sub>2</sub> 被覆層 が剥離するまで の繰り返し数
	加熱温度 (℃)	冷却温度 (℃)	
201	1030	150	300回
202	1070	"	200回
203	1120	"	120回
204	1170	"	20回
205	1030	"	1000回
206	1070	"	700回
207	1120	"	500回
208	1170	"	150回

ガスにさらされる部分に上記のような高温耐久性  
に優れたTBCを施工することにより、基材の温  
度低減を安定して得ることが可能である。一例と  
して、円筒形状の燃焼器に対して、高温ガスにさ  
らされる円筒の内面に上記のようなAl系酸化物  
の薄膜を有するTBCを施した燃焼器部品は、従  
来のTBCを施した部品に比べ、TBCが損傷に  
至るまでの稼働時間は約3倍になっていた。これ  
は、Al系酸化物の薄膜を有するTBCが耐久性  
特に高温条件下での耐久性に優れているためであ  
る。従つて、TBCを施すことによつて得られる  
燃焼器の基材温度の低減効果は安定して維持され  
る。一方、従来のTBCを施した燃焼器では、短  
時間でTBCが損傷し、特に基材温度の高い部分  
のTBCの損傷が著しくなってしまう。その結果  
TBCによる基材の温度低減の効果は消失し、基  
材の温度が高くなり、部品の損傷に至ってしまう。  
更に、燃焼器において、基材の強度、あるいは燃  
焼器の固定等の構造上から圧縮空気等による冷却  
が十分に行なえない部分は、特に基材の温度上昇



が生じ易くなっている。このような部分ではTBCの役割は特に重要で、TBCの熱遮蔽効果による基材の温度低減の他に、熱伝導率の小さいセラミックス被覆層を有するTBCは、局部的な基材の温度上昇を防止し、基材の温度を均一化させる作用も有している。その結果、TBCは、構造上或いは燃焼条件等のため部品の局部的な温度上昇を防止し、基材の局部的な温度上昇による部品の変形或いは損傷を防止する上で非常に重要なものになる。しかるに、従来のTBCは、特に高温での耐久性に問題があり、このような基材の温度が局部的に高くなる部品においては、その部分のTBCは短時間で損傷し易い。燃焼器では燃焼振動により基材が振動するので高温条件下でセラミック被覆層の密着力の低下したTBCは更に損傷を生じ易くなる。そのため、最もTBCの効果が必要である部分に対して、十分な効果を発揮することができなくなる。そして、TBCの損傷した部分では他のTBCが健全である部分に比べ基材の温度はむしろ高くなる可能性もありうる。例えば燃焼

器のように火炎に接している部品ではTBCはセラミック被覆層のふく射の効果により火炎から基材への入熱量を低減する作用もある。従ってTBCの損傷した部分の基材温度は、TBCを施工しない場合に比べて高くなってしまうこともありうる。その結果、従来のTBCを施工した燃焼器は、TBCの効果を十分に発揮しうことは困難であり、むしろ、基材の温度が高い部分に対しては、従来のTBCを施工した部品では、部品の信頼性を損うこともありうる。一方、A<sub>2</sub>系酸化物の薄膜を有するTBCを施工した本発明のガスタービン部品では、TBCが特に高温での耐久性に優れたものであるため、基材の温度が高くなる部分でのTBCの損傷は生じ難い。従って、A<sub>2</sub>系酸化物の薄膜を有する本発明のガスタービン部品は、基材の温度が局部的に高くなつても、TBCによる熱遮蔽効果が十分維持され、かつ、TBCによる局部的な温度上昇を緩和する作用も発揮される。その結果、本発明のガスタービン部品は信頼性の高いものになる。また、基材の温度が局部的に高

くなる部品においては、その部分に、A<sub>2</sub>系酸化物を有するTBCを施工することも有効である。すなわち、TBCの熱遮蔽効果により、局部的な温度上昇を防止することができるからである。更に、他の部分にTBCが無い場合、TBCのセラミック被覆層のふく射の効果により、TBCを施工した部分の基材への入熱量を低くすることができ、他のTBCの無い部分との入熱量のバランスをとり、基材の局部的な温度上昇を防止することも期待できうる。このように、A<sub>2</sub>系酸化物の薄膜を有するTBCはガスタービン部品の高温にさらされる部分の全面あるいは一部分に施工されることによつて、いずれの場合もその効果を十分発揮しうるものである。この結果、ガスタービン部品は信頼性の高いものとなり、ガスタービンの高温化を可能にするものになりうる。以下、本発明について実施例により詳細に説明する。

#### 実施例 1

基材としてNi合金であるハステロイ－X  
(22重量%Cr－1.5重量%Co－9重量%

Mo－19重量%Fe－0.1重量%C－残部Ni)を用い、その表面を脱脂洗浄後、スチール製のグリッドを用いてブラスティングした。しかる後、前述のブラスティング処理を施した基材表面上にA<sub>2</sub>O<sub>3</sub>被覆層を形成した。形成方法はA<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ターゲットを用いたスパッタリング法である。スパッタリングの際の印加電圧は1kWであり、10<sup>-2</sup>TorrのAr雰囲気中で2時間実施した。形成したA<sub>2</sub>O<sub>3</sub>被覆層の厚さは2μmである。

なお、この場合、被処理物とスパッタリング用ターゲットとは常にほぼ対向するように被処理物を移動し、被処理物に対して常にほぼ直角の角度でスパッタリングを行うようにした。

その結果、基材のプラスト面に対しほぼ均一にA<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の被覆層を形成することができた。しかる後、プラズマ溶射を行い、10重量%Ni－25重量%Cr－7重量%A<sub>2</sub>－0.6重量%Y－5重量%Ta－残部Coからなる合金材料の被覆層を形成した。プラズマ溶射は200Torrの圧力のAr中で行なつた。この場合プラズマ溶射を

行う雰囲気中の酸素分圧は、酸素センサーで測定した結果  $10^{-3}$  気圧以下であつた。プラズマの出力は  $40 \text{ kW}$  である。このような条件で厚さ  $0.01 \text{ mm}$  の  $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Y}$  合金被覆層を形成し、 $\text{TBC}$  の結合層とした。しかる後、直ちに前述の結合層の上に  $\text{ZrO}_2 - 8 \text{ 重量\% Y}_2\text{O}_3$  被覆層を形成した。溶射条件はプラズマ出力  $50 \text{ kW}$  で、大気中溶射である。 $\text{ZrO}_2 - 8 \text{ \% Y}_2\text{O}_3$  被覆層の厚さは  $0.3 \text{ mm}$  である。その後、 $1060^\circ\text{C}$   $10$  時間の真空中加熱処理を行い結合層と基材との拡散処理を行つた。なお、比較のため、従来法によつて本発明の  $\text{TBC}$  と同じ材料を用いて、同じ厚さの被覆層からなる  $\text{TBC}$  を作成した。従来法として前述の合金材料を大気中で  $\text{Ar}$  ガスを使用して溶射し、次いで前述と同様に  $\text{ZrO}_2 - 8 \text{ \% Y}_2\text{O}_3$  を被覆した。次に、本発明の  $\text{TBC}$  の効果を確認するため、以下に述べる各種の試験を実施した。まず、各種の温度で酸化試験を行ない、試験後の外観観察及び断面組織観察更に密着力試験を実施した。表 3 は外観観察及び密着力試験の

結果である。

表 3 酸化試験結果

試料 No	酸化試験条件 (温度 $^\circ\text{C}$ 、時間 h)	酸化試験後の外観観察	酸化試験後の密着力試験 ( $\text{kg}/\text{mm}^2$ )		破断部分
			密着力	密着力	
1	実施せず	—	5.0	—	M/C
2	970, 100	損傷なし	3.5	—	M/C
3	1030, 100	損傷なし	2.5	—	M/C
4	1070, 100	$\text{ZrO}_2$ 系被覆層剥離	—	—	—
5	1120, 100	"	—	—	—
6	1170, 100	"	—	—	—
7	970, 100	損傷なし	7.0以上	—	接着剤
8	1030, 100	"	"	—	"
9	1070, 100	"	"	—	"
10	1120, 100	"	"	—	"
11	1170, 100	"	"	—	"

M/C は結合層合金の境界部を示す

表 3 中 No 1 ~ No 6 は従来の  $\text{TBC}$  の結果、No 7 ~ No 11 は本実施例で作成した本発明の  $\text{TBC}$  の結果である。すなわち、従来の  $\text{TBC}$  では  $1070^\circ\text{C}$  以上の温度 ( $100$  時間保持) で、 $\text{ZrO}_2 - 8 \text{ \% Y}_2\text{O}_3$  被覆層が剥離し  $\text{TBC}$  は損傷した。一方、本発明の No 7 ~ No 11 の  $\text{TBC}$  は外観的に何ら損傷は認められない。一方、酸化試験後の  $\text{TBC}$  の密着力試験の結果も、 $\text{TBC}$  が損傷していない No 1 ~ No 6 の従来の  $\text{TBC}$  は、その密着力は  $2 \sim 5 \text{ kg}/\text{mm}^2$  で、酸化試験温度の増加とともに密着力は低下している。又、密着力試験での破断部分は結合層と  $\text{ZrO}_2 - 8 \text{ \% Y}_2\text{O}_3$  被覆層との境界部である。一方、No 7 ~ No 11 に示した本発明の  $\text{TBC}$  ではいずれの酸化試験条件下でも  $\text{TBC}$  の密着力の低下は認められず、接着剤 (接着剤の密着強度  $7 \text{ kg}/\text{mm}^2$ ) を用いた密着力試験法の限界値である  $7 \text{ kg}/\text{mm}^2$  以上の値であつた。従つて、試験後の破断部はいずれも接着剤の部分である。次に、上記酸化試験後の試験片を用いて熱サイクル試験を実施した。試験条件は  $750^\circ\text{C}$ 、 $15$  分

間保持、20～25℃水中、15秒間保持の繰り返しである。表3はその結果である。

表 4

熱サイクル試験結果

試料№	ZrO <sub>2</sub> 被覆層が剥離するまでの繰り返し数
1	500回
2	300回
3	200回
7	1500回
8	1700回
9	1600回
10	1500回
11	1400回
101	500回
102	1500回

表4中の試料はそれぞれの酸化試験を実施した後の試料である。表4中№1～№3の従来のTBCは200～500回の熱サイクル試験でZrO<sub>2</sub>

-8%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>被覆層が剥離しTBCが損傷した。一方、表4中№7～№11の本発明のTBCは、1400～1700回の熱サイクルの繰り返し後も損傷が無く、最高1700回の熱サイクル試験でTBCの損傷が認められた。このように本発明のTBCは従来のTBCに比べ高温耐酸化性、あるいは耐熱衝撃性に優れた耐久性に富むTBCである。

#### 実施例2

実施例1と同様の材料を用い、実施例1と同様の条件でTBCを作成した。なお、本実施例ではブラッシングした基材表面にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>被覆層を形成する際、基材表面に網目状のマスキングをかけたスパッタリングを実施した。マスキング材はSUS製で50メツシユの網目を有するものである。このようなマスキングを施して、実施例1と同様の条件でスパッタリングを行った。その結果、マスキング材を取り除いた後は、基材表面にはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の被覆された部分とされていない部分がほぼ均一に分布したものが得られた。

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>被覆層の厚さは2μmである。しかる後、実施例1と同様の材料を用い、実施例1と同様の条件でTBCを作成した。しかる後、1060℃、3時間の真空中加熱を行ない、Co, Ni, Cr, Al, Y被覆層から成る被覆層から成る結合層と基材との拡散処理を行なった。更に、その後、1000℃、15時間の大気中加熱処理を行なった。このようにして作製した本発明のTBCはZrO<sub>2</sub>-8%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>被覆層とCo, Ni, Cr, Al, Y被覆層との界面部に約5μmの厚さの境界層がほぼ均一に形成されていた。その境界層はEPMA分析或いはX線回折の結果、Al系酸化物を主成分とするものであることが判った。なお、比較のため、本発明のTBCと同じ材料を用いて、従来方法でTBCを作成し、更に、そのTBCを本発明のTBCと同じ真空中拡散処理及び大気中加熱処理を行なった。表4中№301及び№302はこのようにして作成した本発明のTBC及び比較のための従来のTBCを用いて、実施例1と同様の熱サイクル試験を行なった結果である。表4

中№301の従来のTBCは約500回の繰り返しでZrO<sub>2</sub>-8%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>被覆層が剥離した。一方、表4中№302の本発明のTBCは約1500回の繰り返しで損傷が生じた。このように、本発明のTBCは、従来のTBCに比べ約3倍の耐久性がある。

以上実施例について説明してきたが被覆層の厚さに関していうと、TBCの遮熱効果と耐久性の点を考慮した場合、結合層は0.03mm以上0.5mm以下、ZrO<sub>2</sub>系被覆層は0.05mm以上0.8mm以下が好ましい。

#### 〔発明の効果〕

以上説明したように本発明によれば、結合層の酸化腐蝕の進行を防止できるので、セラミック被覆層の結合強度を長期間にわたり、安定的に維持することができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図および第2図は本発明の一実施例を示すセラミック被覆耐熱部材の断面図である。

1…セラミック被覆層、2…結合層、3…基材、

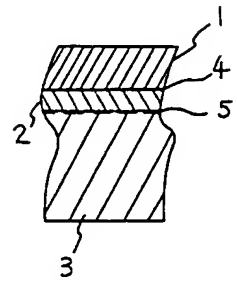
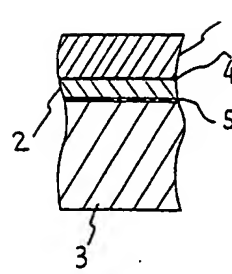
4 ... Al 酸化物層、5 ... 境界層。

代理人 井理士 小川勝男



第1図

第2図



- 1 --- セラミック被覆層
- 2 --- 結合層
- 3 --- 基 材
- 4 --- Al 酸化物層
- 5 --- 境界層